

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 8日

出願番号

Application Number:

特願2002-232038

[ST.10/C]:

[JP2002-232038]

出願人

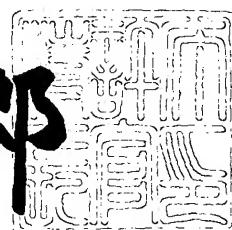
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009569

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011327-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

C09D183/07

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 池野 正行

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 畑地 秀一

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町3-6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物

【特許請求の範囲】

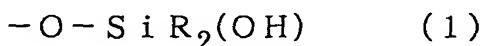
【請求項1】

(A) 1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上含有するオルガノポリシロキサン: 100重量部、

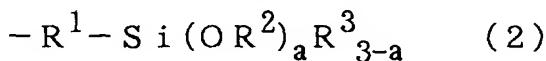
(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン: 本成分の1分子中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサンが有するアルケニル基1個当たり、1~7個となる量、

(C) ヒドロシリル化反応用触媒: 触媒量、並びに

(D) 1分子中に、下記式(1):



(式中、Rは独立に非置換又は置換の炭素原子数1~10の1価炭化水素基である)、又は、下記式(2):



(式中、R¹は酸素原子もしくは炭素原子数2以上のアルキレン基、R²は独立にアルキル基、R³は独立に非置換又は置換の炭素原子数1~10の1価炭化水素基であり、aは1~3の整数である)

で表わされる、ケイ素原子に結合した1価の基を1個以上有する少なくとも1種のオルガポリシロキサン: 1~50重量部

を含む、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物コーティング用の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】

更に、(E)有機溶剤を含む請求項1の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項3】

縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物の表面に、請求項1または2に記載の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物を適用して硬化させることにより得

られる複合硬化物体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物、特に縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対する接着性が良好であり、また、シーリング材、ポッティング材、コーティング材、特に船舶への海洋生物付着防止用コーティング材等として有用とされる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

オルガノポリシロキサンは分子間力が小さい（即ち、分子同士の凝集力が小さい）ため、シリコーンゴムは、一般に離型性に優れた材料であるが、その反面、基材に対する接着性に乏しいとの傾向を有する。

【0003】

そのため、特に、種々の基材に対して接着性を有する付加反応硬化型シリコーンゴム接着剤を得るべく、従来から付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に接着付与成分を添加して接着性を発現させることが検討されてきた。例えば、接着付与成分として、エポキシ基を含有したオルガノハイドロジエンシロキサン（特公昭53-13508号公報）や、エポキシ基とアルコキシシリル基を含有したオルガノハイドロジエンシロキサン（特公昭59-5219号公報）の使用が提案されている。これらの技術によって従来の付加反応型シリコーンゴム接着剤の金属、樹脂等への接着性能はかなり改善されたが、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対しては全く接着性を有していないことから、その解決が望まれていた。

（なお、特許第3232009号公報には、付加反応硬化型組成物にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンを配合することが記載されているが、その目的・効果とするところは、沈降した無機質充填剤の再分散性を向上させる点にあり、また、特許第3184231号公報には、シリコーンゴム組成物に、式： $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表わされるオルガノポリシロキサンを配合することが記載されているが、その目的・効果とするところは、屈曲、伸長等の繰り返し変

形に対する耐久性に優れた硬化物を得る点にあり、いずれも基材、特に、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対する接着性の向上に関しては何ら開示するものではない。)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対して良好な接着性を有する付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

【0005】

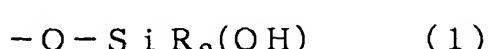
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するため、銳意検討を行った結果、付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に対して、分子末端が水酸基及び／又はアルコキシ基で封鎖されたオルガノポリシロキサン配合することにより、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物への接着性を発現し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

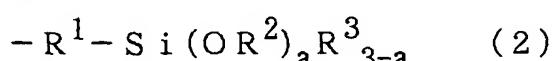
【0006】

即ち、本発明は、

- (A) 1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上含有するオルガノポリシロキサン： 100重量部、
- (B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン： 本成分の1分子中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサンが有するアルケニル基1個当たり、1～7個となる量、
- (C) ヒドロシリル化反応用触媒： 触媒量、並びに
- (D) 1分子中に、下記式(1)：



(式中、Rは独立に非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基である)、又は、下記式(2)：



(式中、 R^1 は酸素原子もしくは炭素原子数2以上のアルキレン基、 R^2 は独立にアルキル基、 R^3 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1~10の1価炭化水素基であり、 a は1~3の整数である)

で表わされる、ケイ素原子に結合した1価の基を1個以上有する少なくとも1種のオルガポリシロキサン： 1~50重量部を含む、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物コーティング用の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[(A)成分]

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明組成物の主剤（ベースポリマー）であり、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上含有するものである。

【0008】

前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられ、特にビニル基であることが好ましい。オルガノポリシロキサン中のアルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。

【0009】

アルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、非置換又は置換の炭素原子数が1~12、好ましくは炭素原子数が1~8の1価炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、 α -、 β -ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙

げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。

【0010】

本(A)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられるが、通常は、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された、直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0011】

また、1分子中に2個以上包含される上記アルケニル基の含有量は、該アルケニル基を含めて、ケイ素原子に結合した非置換又は置換の1価炭化水素基全体に対して、0.001～10モル%、好ましくは0.01～5モル%程度であることが、硬化性及び硬化物の物理特性の点で好ましい。

【0012】

また、本(A)成分の25℃における粘度は、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、100～20,000,000 mPa·sの範囲内であることが好ましく、特に、300～100,000 mPa·sの範囲内であることが好ましい。また、(A)成分は、単一の重合体、共重合体、またはこれらの重合体の混合物である。

【0013】

本(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、式： $R_3^4SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2^5R_2^6SiO_{0.5}$ で示されるシロキサ

ン単位と式： R^1_2SiO で示される単位と少量の式： SiO_2 で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^4_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^4_2R^5SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^4_2R^5SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： R^4_2SiO で示されるシロキサン単位と少量の式： SiO_2 で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： R^4R^5SiO で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^4SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^5SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体等（上記式中の R^4 としてはアルケニル基以外の前記と同様の基が例示される、また、上式中の R^5 としては前記と同様のアルケニル基が例示される）が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組合わせても使用することができる。

【0014】

[(B)成分]

(B)成分のオルガノポリシロキサンは、上記(A)成分中のアルケニル基とヒドロシリル化付加反応により付加するするケイ素原子に結合した水素原子（即ち、SiH基）を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上含有し、本発明組成物において架橋剤として機能するものである。

【0015】

(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子（即ち、SiH基）の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が挙げられる。水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、前記(A)成分におけるアルケニル基以外のものと同様の非置換又は置換の炭素原子数が1～12、好ましくは炭素原子数が1～8の1価炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、 α -、 β -ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロブ

ロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。

【0016】

本(B)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐状、三次元網状が挙げられる。(B)成分の 25℃における粘度は、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、1～1000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、5～500 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0017】

このような(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシリキサン、(メチルハイドロジェンシロキサン)環状重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式： $R^4_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^4_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： SiO_2 で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^4_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： SiO_2 で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： R^4HSiO で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^4SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体（上式中の R^4 としてはアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される）が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用すること

ができる。

【0018】

本(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)の数が1~7個、好ましくは1.5~5個の範囲内となる量である。これは(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が1個未満であると、組成物は十分に硬化しない場合があり、また、これが7個をこえると、得られるシリコーンゴムの耐熱性が極端に劣る場合があるためである。

【0019】

[(C)成分]

本発明に用いられる(C)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のSiH基との付加反応を促進するものであればいかなる触媒を使用してもよい。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸；塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物；テトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスфин)ロジウム等が使用されるが、特に好ましくは白金系化合物である。

【0020】

(C)成分の使用量は、特に制限されず、触媒としての有効量でよいが、通常、((A)及び(B)成分の合計量(重量)に対して、触媒金属元素の重量として1~500 ppmの割合で配合され、好ましくは10~100 ppmの範囲で用いられる。配合量が1 ppm未満では付加反応が著しく遅くなるか、もしくは硬化せず、500 ppmを超えると硬化後のポリシロキサン組成物の耐熱性が低下し、また、貴金属系触媒を使用することから経済的に不利となる。

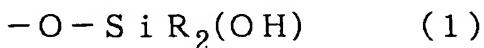
【0021】

[(D)成分]

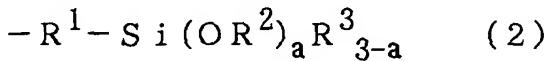
(D)成分は、本発明組成物に縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対する接着性を付与させるための成分であり、本発明組成物を特徴づける重要な成分である。

【0022】

被着対象物が縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物であるとの観点から、(D)成分としては、1分子中に、下記式(1)：



(式中、Rは独立に非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基である)、又は、下記式(2)：



(式中、R¹は酸素原子もしくは炭素原子数2以上のアルキレン基、R²は独立にアルキル基、R³は独立にアルケニル基以外の非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、aは1～3の整数である)

で表わされる、ケイ素原子に結合した1価の基を1個以上有する少なくとも1種のオルガノポリシロキサンが用いられる。

【0023】

上記(D)成分のオルガノポリシロキサンの25℃における粘度は、5～50,000 mPa·sの範囲内にあることが好ましく、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物への浸透性の観点から、10～10,000 mPa·sの範囲内にあることが更に好ましい。このオルガノポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状が挙げられ、直鎖状が好ましい。上記式(1)及び(2)で表わされる基以外の、このオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合する基としては、前記(A)成分におけるアルケニル基及びその他の基と同様の、非置換又は置換の炭素原子数が1～12、好ましくは炭素原子数が1～8の1価炭化水素基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、α-, β-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ

る。

【0024】

上記式(1)のRは、上記のとおり、非置換又は置換の炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~8の1価炭化水素基であり、具体的には、前記「上記式(1)及び(2)で表わされる基以外の、このオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合する基」として例示したものと同様の、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。該式(1)で表わされる基として、具体的には、例えば、ジメチルヒドロキシシロキシ基、メチルフェニルヒドロキシシロキシ基等を挙げることができる。

【0025】

上記式(2)のR¹は、上記のとおり、酸素原子又は炭素原子数2以上、好ましくは2~4のアルキレン基であり、R¹が前記アルキレン基である場合には、例えば、メチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基が例示され、好ましくは、エチレン基、メチルメチレン基、ヘキサメチレン基であり、特に好ましくは、エチレン基、メチルメチレン基である。

【0026】

上記式(2)のR²は、アルキル基、好ましくは炭素原子数1~10のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1~4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、式:(OR²)で表わされるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチロキシ基、ヘキシロキシ基等が挙げられる。

【0027】

上記式(2)のR³は、上記のとおり、非置換又は置換の炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~8の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル

基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、 α -、 β -ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルケニル基以外の基であり、より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。

【0028】

上記式(2)で表わされる基としては、上記式(2)において R^1 が酸素原子である場合、例えば、トリメトキシシロキシ基、メチルジメトキシシロキシ基、メチルジエトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基等が挙げられ、上記式(2)において R^1 がアルキレン基である場合、例えば、式： $-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 、式： $-CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、式： $-CH_2CH_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 等で表わされるものが挙げられる。

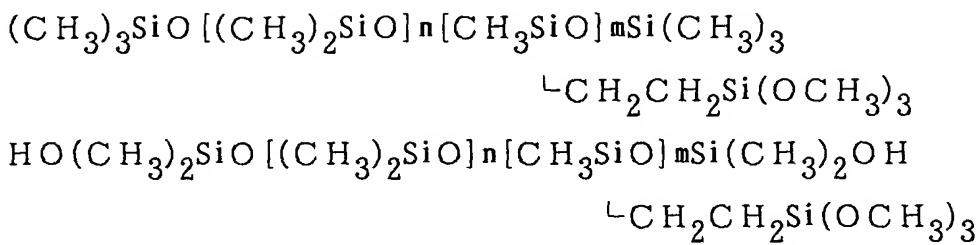
【0029】

上記式(1)又は上記式(2)で表わされる基を有する本発明の(D)成分の具体例を下記に示すが、(D)成分が下記のものに限定されるものではない。

【0030】

$$\begin{aligned}
 & HO(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]nH \\
 & (CH_3O)_3SiO[(CH_3)_2SiO]nH \\
 & (CH_3O)_3SiO[(CH_3)_2SiO]nSi(OCH_3)_3 \\
 & (CH_3O)_2CH_3SiO[(CH_3)_2SiO]nSiCH_3(OCH_3)_2 \\
 & (CH_3O)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]nSi(CH=CH_2)(OCH_3)_2 \\
 & (CH_3O)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]nSi(OCH_3)_3 \\
 & (CH_3O)_3SiCH_2CH_2(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]nSi(CH_3)_2CH_2CH_2S \\
 & i(OCH_3)_3
 \end{aligned}$$

【0031】



【0032】

(上記各式中、n又はn+mの和は上記各オルガノポリシロキサンの25°Cにおける粘度が、5~50,000 mPa·sの範囲を満足する数であり、通常、3~100の整数、好ましくは4から50の整数、より好ましくは5~30の整数であり、また、mは1~50の整数、好ましくは2~30の整数である)

これらは、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

【0033】

本(D)成分の配合量は、上記組成物に良好な接着性を付与するのに十分な量でなければならず、(A)成分100重量部に対して1~50重量部の範囲となる量とする必要があり、好ましくは1~30重量部の範囲となる量である。前記配合量が1重量部未満であると接着性付与効果が得られず、逆に、50重量部を越えると物理的強度の極端な低下が生じるという問題が生じる。

【0034】

[(E)成分]

(E)成分の有機溶剤は、必要に応じて、組成物の流れ性や濡れ性を向上させる目的で使用される成分である。使用される溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤が例示される。中でもトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素系溶剤が好ましい。この(E)成分を配合する場合、所要の流れ性や濡れ性が得られるような適宜の量でよい。具体的には、上記(A)~(D)成分の合計量100重量部に対して500重量部以下の範囲とすることが好ましい。

【0035】

[その他の成分]

本発明の組成物において、上記(A)~(E)成分以外の任意の成分として、付加

反応触媒に対して硬化抑制効果を持つ化合物とされている従来公知の制御剤化合物はすべて使用することができる。この付加反応制御剤として、トリフェニルホスフィン、トリフェニルfosfaイトなどのリン含有化合物；トリブチルアミンやテトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾールなどの窒素含有化合物；硫黄含有化合物、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアセチレン系化合物、アルケニル基を2個以上含む化合物、ハイドロパーオキシ化合物、マレイン酸誘導体などが例示される。付加反応制御剤による硬化遅延効果の度合は、制御剤化合物の化学構造によって大きく異なる。従って、付加反応制御剤の添加量は、使用する制御剤化合物の個々について最適な量に調整すべきであるが、一般には、その添加量が少な過ぎると室温での長期貯蔵安定性が得られず、逆に多過ぎるとかえって硬化が阻害される。

【0036】

また、その他の任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、沈降性シリカ、中空フィラー、シリセスキオキサン、ヒュームド二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、カーボンブラック、ケイ藻土、ガラス纖維等の無機質充填剤、および、これらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロロシラン化合物、ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物により表面処理した充填剤が挙げられる。また、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダーなどの使用も任意である。

【0037】

更に、この組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、その他任意の成分として、例えば、一分子中に1個のケイ素原子に結合した水素原子又はアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子及びアルケニル基を含有しないオルガノポリシロキサン、クリープハードニング防止剤、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、可塑剤、チクソ性付与剤、顔料、染料、防かび剤が挙げられる。

【0038】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、下記において「粘度」は、全て 25 °Cにおける粘度を意味する。

【0039】

【実施例 1】

(A1)分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が 100 Pa·s のジメチルポリシロキサン 45重量部、(A2)分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が 10 Pa·s のジメチルポリシロキサン 45重量部、(A3)分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、ビニルメチルシロキサン単位を主鎖のシロキサン単位全体に対して 5 モル% 含有し、粘度が 0.7 Pa·s のジメチルポリシロキサン 10重量部、ヘキサメチルジシラザンを用いて表面処理され、表面にトリメチルシリル基を有する比表面積 $170\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ 33重量部、(B)粘度が 100 mPa·s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン（ケイ素原子に結合した水素原子の含有量 = 0.54重量%）4.0重量部（SiH基／上記(A1)～(A3)成分に含まれるビニル基（モル比）（以下、「SiH/Vi比」という） = 2.0 / 1）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.06重量部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体を白金属分重量として上記(A1)～(A3)及び(B)成分の合計量に対して 30 ppm、及び、(D1)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖された、粘度が 0.9 Pa·s のジメチルポリシロキサン 10重量部を混合して組成物を調製した。これを組成物 A とする。

【0040】

この組成物 A をキシレン溶剤にて濃度が 50重量% になるように調整した後、信越化学工業(株)製の脱アルコールタイプ：KE4908（商品名）及び脱オキシムタイプ：KE45（商品名）の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートの双方の各表面にコーティングし、72時間放置して、室温にて硬化させた。

【0041】

得られた各コーティング層の接着界面に切れ込みをいれ、前記コーティング層

の切れ込みにより剥離した端部をつまんで、前記コーティング層を0度（接着界面からみて角度が0度の方向）ピールしたところ、前記各々のコーティング層は全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

【0042】

[実施例2]

実施例1の(D1)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン10重量部を、(D2)分子鎖両末端がジメチルヒドロキシシロキシ基で封鎖された粘度が0.7Pa·sのジメチルポリシロキサン5重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。これを組成物Bとする。

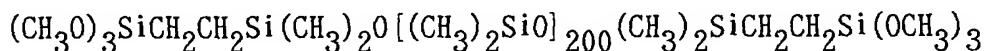
【0043】

この組成物Bを用いて、実施例1と同様にして、2種の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、実施例1と同様に得られたコーティング層は0度ピールにより全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

【0044】

[実施例3]

実施例1の(D1)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン10重量部を、(D3)下式：



で表わされる粘度が1Pa·sのジメチルポリシロキサン10重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。これを組成物Cとする。

【0045】

この組成物Cを用いて、実施例1と同様にして、2種の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、実施例1と同様に得られたコーティング層は0度ピールにより全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

【0046】

[実施例4]

(A1)分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が100Pa·sのジメチルポリシロキサン 17重量部、(A2)分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が 10Pa·sのジメチルポリシロキサン 33重量部、(A3)分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が 1 Pa·sのジメチルポリシロキサン 30重量部、(A4)分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、ビニルメチルシロキサン単位を主鎖のシロキサン単位全体に対して 10モル%含有し、粘度が 0.7Pa·sのジメチルポリシロキサン 3 重量部、(A5)(CH₃)₃SiO_{1/2}単位:39.5モル%、(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{1/2}単位:6.5モル%及びSiO₂単位:54モル%からなるオルガノポリシロキサン樹脂 5 重量部、ヘキサメチルジシラザンを用いて表面処理され、表面にトリメチルシリル基を有する比表面積 170m²/gの疎水性シリカ 22重量部、ジフェニルシロキサン単位を主鎖のシロキサン単位全体に対して 28モル%含有する粘度 400mPa·sの両末端トリメチルシリル基封鎖オルガノポリシロキサン 5 重量部、(B1)粘度が 45mPa·sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン(ケイ素原子に結合した水素原子の含有量=1.14重量%) 1.8重量部、(B2)粘度が 12mPa·sの分子鎖末端及び分子鎖側鎖にケイ素原子に結合した水素原子を有するジメチルポリシロキサン(ケイ素原子に結合した水素原子含有量=0.54重量%) 5.3重量部 ((B1)+(B2)/[(A1)~(A5)]のSiH/Vi比=3.5/1)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.03重量部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体を白金金属重量として上記(A1)~(A5)、(B1)及び(B2)成分の合計量に対して 15ppm、及び、(D4)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖された、粘度が 0.4Pa·sのジメチルポリシロキサン 10重量部を混合して組成物を調製した。これを組成物Dとする。

【0047】

この組成物Dを用いて、実施例1と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、実施例1と同様に得られたコーティング層は0度ピールにより全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

【0048】

[実施例 5]

実施例 4 の (D4) 分子鎖末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン 10 重量部を、(D5) 下式の式のオルガノポリシロキサン 10 重量部 10 重量部に変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして組成物を調製した。これを組成物 E とする。



【0049】

この組成物 E を用いて、実施例 1 と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、実施例 1 と同様に得られたコーティング層は 0 度ピールにより全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

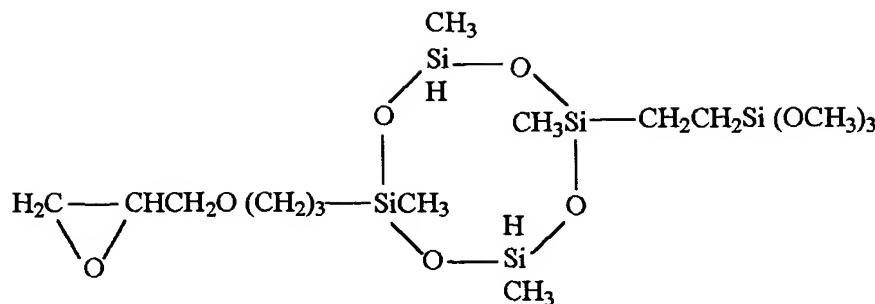
【0050】

[実施例 6]

(A) 分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、粘度が 10Pa·s のジメチルポリシロキサン 100 部、ヘキサメチルジシラザンを用いて表面処理され、表面にトリメチルシリル基を有する比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ 10 部、(B) 粘度が 5 mPa·s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン (ケイ素原子に結合した水素原子の含有量 = 1.45 重量 %) 1.5 部 (SiH/Vi 比 = 4.1 / 1)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.15 部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体を白金金属重量として上記 (A) 及び (B) 成分の合計量に対して 30 ppm、トリアリルイソシアヌレート 0.5 部、下記式で表わされる化合物 3 部、(D6) 分子鎖両末端がジメチルヒドロキシシロキシ基で封鎖された粘度が 0.7Pa·s のジメチルポリシロキサン 5 重量部を混合して組成物を調製した。これを組成物 F とする。

【0051】

【化1】



【0052】

この組成物Fを用いて、実施例1と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、実施例1と同様に得られたコーティング層は0度ピールにより全く剥がれることなく、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートに対して良好に接着していた。

【0053】

[比較例1]

実施例1の(D1)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。これを組成物Gとする。

この組成物Gを用いて、実施例1と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、得られたコーティング層について実施例1と同様の0度ピール試験を行った結果、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートから容易に剥がれ、全く接着していなかった。

【0054】

[比較例2]

実施例4の(D4)分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンを使用しなかったこと以外は、実施例4と同様にして組成物を調製した。これを組成物Hとする。

この組成物Hを用いて、実施例1と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、得られたコーティング層について実施例1と同様の0度ピール試験を行った結果、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートから容易に剥がれ、全く接着していなかった。

リコーンゴム硬化物シートから容易に剥がれ、全く接着していなかった。

【0055】

【比較例3】

実施例6の(D6)分子鎖両末端がジメチルヒドロキシシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンを使用しなかったこと以外は、実施例6と同様にして組成物を調製した。これを組成物Iとする。

この組成物Iを用いて、実施例1と同様にして、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物表面にコーティングし、硬化させたところ、得られたコーティング層について実施例1と同様の0度ピール試験を行った結果、各々の縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物シートから容易に剥がれ、全く接着していなかった。

【0056】

【発明の効果】

本発明の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対する接着性が良好であり、また、シーリング材、ポッティング材、コーティング材、特に船舶への海洋生物付着防止用コーティング材等として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

縮合反応硬化型シリコーンゴム硬化物に対する接着性が良好な付加反応硬化型
オルガノポリシロキサン組成物を提供すること。、

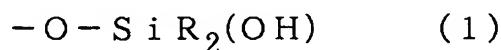
【解決手段】

(A) 1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上含有するオルガノ
ポリシロキサン

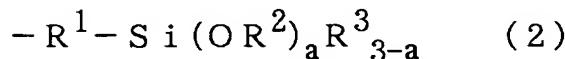
(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上含有するオルガノハイ
ドロジェンポリシロキサン

(C) ヒドロシリル化反応用触媒、並びに

(D) 1分子中に、下記式(1)：



又は、下記式(2)：



で表わされる、ケイ素原子に結合した1価の基を1個以上有する少なくとも1種
のオルガポリシロキサン

を含むポリシロキサン組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-232038
受付番号 50201184428
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成14年 8月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月 8日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社